

(54) DENTURE STABILIZER

- (11) 4-305508 (A) (43) 28.10.1992 (19) JP
 (21) Appl. No. 3-92665 (22) 1.4.1991
 (71) NIPPON KAYAKU CO LTD (72) HIROSHI NINOMIYA(1)
 (51) Int. Cl⁵. A61K6/00, A61C13/23, C08L83/04/(C08L83/04, C08L33/02)

PURPOSE: To provide a denture stabilizer having high adhesivity to wet surface and excellent retainability to stay on the surface over a long period and giving rather strong pain to the gingiva in the case of hard biting to prevent the application of excessive pressure to the gingiva.

CONSTITUTION: The objective denture stabilizer having the above effects such as good taste and smell, comfortable fixed feeling of denture and excellent feeling in use can be produced by compounding (A) a polydiorganosiloxane which takes liquid or gummy state at room temperature and (B) a water-soluble polymer having a molecular weight of about $\geq 20,000$ (preferably about 50,000-15,000,000) and an average particle diameter of 0.5-200 μ m (preferably 2-100 μ m), e.g. a carboxyvinyl polymer or its water-soluble salt as essential components. The amount of the component A is about 3-95wt.% (especially 10-90wt.%) and that of the component B is about 97-5wt.% (especially about 90-10wt.%) based on the total denture stabilizer. The weight-ratio of A:B is about 1:9 to 9:1, especially about 3:6 to 6:3.

(54) EXTERNAL PREPARATION FOR SKIN

- (11) 4-305509 (A) (43) 28.10.1992 (19) JP
 (21) Appl. No. 3-142294 (22) 29.3.1991
 (71) SHISEIDO CO LTD (72) KANEMOTO KITAMURA(1)
 (51) Int. Cl⁵. A61K7/00, A61K7/06

PURPOSE: To provide an external preparation for skin, effective for activating dermatic metabolism and increasing the viscoelastic property of the skin, having excellent skin-protecting and moisture-retaining properties, giving moderate moistness and springiness to the skin and having excellent effect to improve chapped skin.

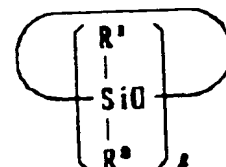
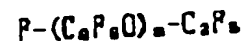
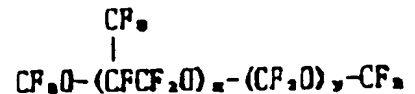
CONSTITUTION: The external preparation for skin having the above effects can be produced by using (A) urea and (B) tranexamic acid, its salt (salt of metal such as Na, Mg, Ca or K, sulfate, etc.), its derivative (vitamin A acid ester, vitamin esters such as vitamin A, C, D or E ester, phenyl ester, N,N-maleoylminotranexamic acid) or their mixture as essential components. The amount of the component A is 0.1-30wt.% (preferably 1-10wt.%) and that of the component B is 0.1-30wt.% (preferably 6-20wt.%) based on the total amount of the external preparation.

(54) COSMETIC

- (11) 4-305510 (A) (43) 28.10.1992 (19) JP
 (21) Appl. No. 3-70065 (22) 2.4.1991
 (71) KAO CORP (72) NOBORU HASE(1)
 (51) Int. Cl⁵. A61K7/00, A61K7/02

PURPOSE: To provide a cosmetic free from tackiness, giving refreshing feeling to the skin, effective for preventing the loss of active pharmaceutical component and cosmetic component such as pigment by perspiration and sebum and the degradation of make-up such as development of the gloss of face with time and capable of keeping the initial state.

CONSTITUTION: The objective cosmetic having the above effects can be produced by compounding (A) a perfluorinated organic compound which is liquid at ordinary temperature, preferably a liquid having a viscosity of 5-5,000ct, e.g. the compound of formula I or formula II (x and y are numbers corresponding to the molecular weight of 500-100,000 and x/y is 0.2-2; z is 4-500) and (B) a cyclic silicone of formula III (R¹ and R² are alkyl, alkenyl, aryl or halogenated alkyl; l is 7 or 8) or a chain silicone having an evaporation rate of 6.7×10^{-5} to 5.5×10^{-7} g/cm²·H, as essential components. The amount of the component A in the total composition is preferably 0.1-98wt.% (especially 1-50wt.%) and that of the component B is preferably 5-70wt.% (especially 10-40wt.%).



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-305510

(43) 公開日 平成4年(1992)10月28日

| (51) Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 弁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|---------|-----|--------|
| A 6 1 K 7/00 | J | 7327-4C | | |
| | W | 7327-4C | | |
| | E | 7327-4C | | |
| 7/02 | Z | 7327-4C | | |

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平3-70065

(22) 出願日 平成3年(1991)4月2日

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 長谷 昇

千葉県千葉市朝日ヶ丘1-3

(72) 発明者 小路 稔徳

千葉県船橋市二和東6-43-9 レビユー
ト5-102

(74) 代理人 弁理士 有賀 三幸 (外2名)

(54) 【発明の名称】 化粧料

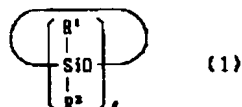
(57) 【要約】

【構成】 次の成分 (A) 及び (B)

(A) 液状のパーフルオロ有機化合物

(B) 次の一般式 (1)

【化1】



で表される環状シリコーン又は30℃における揮発速度が
 $6.7 \times 10^{-5} \sim 5.5 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{H}$ である環状シリコーン
を含有する化粧料。

【効果】 べたつきがなくてさっぱりとした使用感を有し、
しかも汗や皮脂による薬効成分や顔料等の化粧成分の消失、
経時による顔面のテカリ等の化粧崩れを良好に防止し、
初期状態を持続することができるものである。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 次の成分(A)及び(B)

(A) 液状のパーフルオロ有機化合物

(B) 次の一般式(1)

【化1】



(式中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、アルキル基、アルケニル基、アリール基又はハロゲン化アルキル基を示し、1は7又は8の数を示す)で表される環状シリコーン又は30℃における揮発速度が $6.7 \times 10^{-5} \sim 5.5 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{H}$ である鎖状シリコーンを含有することを特徴とする化粧料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は化粧料に関し、更に詳細には、液状のパーフルオロ有機化合物と特定の徐放性シリコーンを含有し、さっぱりとした使用感を有するとともに、塗布後の化粧膜に撥水撥油性を付与して汗又は皮脂による薬効成分や顔料等の化粧成分の消失、経時による顔面のテカリ等の化粧崩れを防止し、初期状態を持続することができる化粧料に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】一般に、薬効成分や顔料等の化粧成分の消失、経時による顔面のテカリ、油浮き、色くすみ等の化粧崩れの原因としては、汗、涙、皮脂などの人体分泌物の作用による内的要因と、皮膚の動き、手あるいは衣類との接触、雨(水との接触)などの外環境要因がある。

【0003】これらのうち、特に皮脂が原因となる化粧崩れが問題視されているが、これは製品塗布後の残存油分と皮脂発生の増加によると考えられている。すなわち、一般に化粧料は油分として揮発性又は不揮発性のものを使用しているが、不揮発性の油分を主体とした場合、揮発性の他の成分は肌の温度や塗布時の摩擦等により容易に揮発し、後に不揮発性の油分が残り、さらにこれに経時的に発生した皮脂が加わり、油分として過剰に化粧成分を濡らす結果となる。これが皮脂による化粧崩れを招く原因となっている。また、揮発性の油分としては、通常安全性及び使用感の点からオクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン等が用いられており、これらを油分の主成分として使用すれば皮脂崩れを防止することができるが、これらは揮発速度が速く、塗布直後十数分で揮発してしまうため、塗布後の感触が粉っぽくなる、顔がつっぱる等仕上がりが状態が悪いという問題があった。

【0004】一方、近年、化粧料に耐水性、耐脂性及び耐油性を付与する目的で、液状のパーフルオロ有機

2

化合物(特開昭61-234928号、特開昭63-107911号)を使用することが提案されている。しかし、パーフルオロ有機化合物は化粧料に通常用いられる他の添加剤とは相溶しにくく、パーフルオロ有機化合物のみを油剤とし、特に乳化型化粧料に多量に用いた場合、安定な化粧料を得ることは難しく、また使用感においてのびが重く、さっぱり感に欠けるなどの欠点があった。

【0005】従って、液状のパーフルオロ有機化合物の性能を損なわずに使用感に優れた化粧料が望まれていた。

【0006】

【課題を解決するための手段】かかる実情において、本発明者らは鋭意研究を行った結果、液状のパーフルオロ有機化合物と揮発速度が皮脂発生速度に近い特定の徐放性シリコーンを組み合わせて用いれば、使用感がよくさっぱりとし、しかも皮脂による化粧崩れを防止し、塗布初期の状態を持続することができる化粧料が得られることを見出し本発明を完成した。

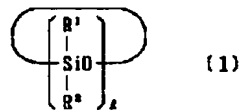
【0007】すなわち、本発明は、次の成分(A)及び(B)

(A) 液状のパーフルオロ有機化合物

(B) 次の一般式(1)

【0008】

【化2】

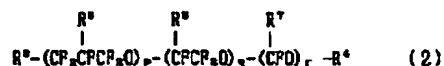


【0009】(式中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、アルキル基、アルケニル基、アリール基又はハロゲン化アルキル基を示し、1は7又は8の数を示す)で表される環状シリコーン又は30℃における揮発速度が $6.7 \times 10^{-5} \sim 5.5 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{H}$ である鎖状シリコーンを含有することを特徴とする化粧料を提供するものである。

【0010】本発明で用いられる(A)成分の液状のパーフルオロ有機化合物としては、常温で液状のものであれば特に制限されないが、例えばパーフルオロデカリン、パーフルオロアダマンタン、パーフルオロブチルテトラヒドロフラン、パーフルオロオクタン、パーフルオロノナン、パーフルオロペンタン、パーフルオロデカン、パーフルオロドデカン、一般式(2)で表されるパーフルオロポリエーテルなどが挙げられる。

【0011】

【化3】



【0012】(式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、同一又は異なって、フッ素原子、パーフルオロアルキル基又は

3

パーフルオロアルキルオキシ基を示し、 R^1 はフッ素原子又はパーフルオロアルキル基を示し、 p 、 q 及び r は分子量が500~100000となる0以上の数を示す。ただし、 $p=q=r=0$ となることはない)

なお、一般式(2)中、カッコ内に示される各パーフルオロ基はこの順で並んでいる必要はなく、またランダム重合でもブロック重合でもよく、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルキルオキシ基の炭素数は1~4が好ましい。

【0013】これらのうち、特に粘度が5~5000cStの液体状のものが好ましく、例えば次の一般式(3)

【0014】

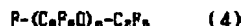
【化4】



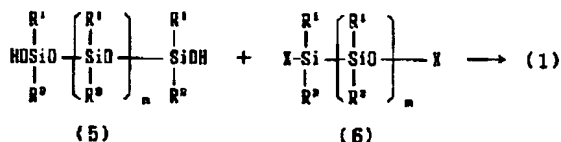
【0015】(式中、 x 及び y は分子量が500~100000となる数を示し、 x/y は0.2~2である)で表される POMBLIN HC-04(平均分子量1500)、同HC-25(同3200)、同HC-R(同6600)(以上、モンテフロス社製)や、次の一般式(4)

【0016】

【化5】



【0017】(式中、 z は4~500の数を示す)で表されるデムナムS-20(重量平均分子量25000)、同S-65(同4500)、同S-100(同5600)、同S-200(同8400)(以上、ダイキン工業社製)などの市販品を使用することができる。



(5)

(6)

【0022】(式中、 R^1 及び R^2 は前記と同じ意味を有し、 X はハロゲン原子を示し、 n は3~5の整数を示し、 m は0~2の整数を示す)

すなわち、一般式(5)で表される α 、 ω -ジヒドロキシオルガノポリシロキサンに、一般式(6)で表されるジハロゲノシラン誘導体を反応させることにより、環状

4

*【0018】これらのパーフルオロ有機化合物は、1種又は2種以上を組み合わせ用いることができ、全組成中に0.1~98重量%(以下、単に%で示す)、特に1~50%配合するのが好ましい。

【0019】(B)成分のうち、環状シリコーンは前記一般式(1)で表され、式中、 R^1 及び R^2 はアルキル基、アルケニル基、アリール基又はハロゲン化アルキル基を示すが、アルキル基としては、炭素数1~10のものが好ましく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等が挙げられ；アルケニル基としては、炭素数2~6のものが好ましく、例えばビニル基、1-ブロボニル基、アリル基、1-ブテニル基、2-ペンテニル基等が挙げられ；アリール基としては、例えばフェニル基等が挙げられ；ハロゲン化アルキル基としては、例えば3,3-トリフルオロプロピル基等が挙げられる。

【0020】これら一般式(1)で表される環状シリコーンは、例えばオクタメチルシクロテトラシロキサン等のシロキサンユニット数の少ない(5以下)環状オルガノポリシロキサン合成時に副生成物として得ることができるが、この方法では生成量が極めて少ないため、それぞれを単品として大量に得ることは困難である。しかし、例えば、次の反応式で示される方法によれば、純度の高いものを大量に得ることができる。

【0021】

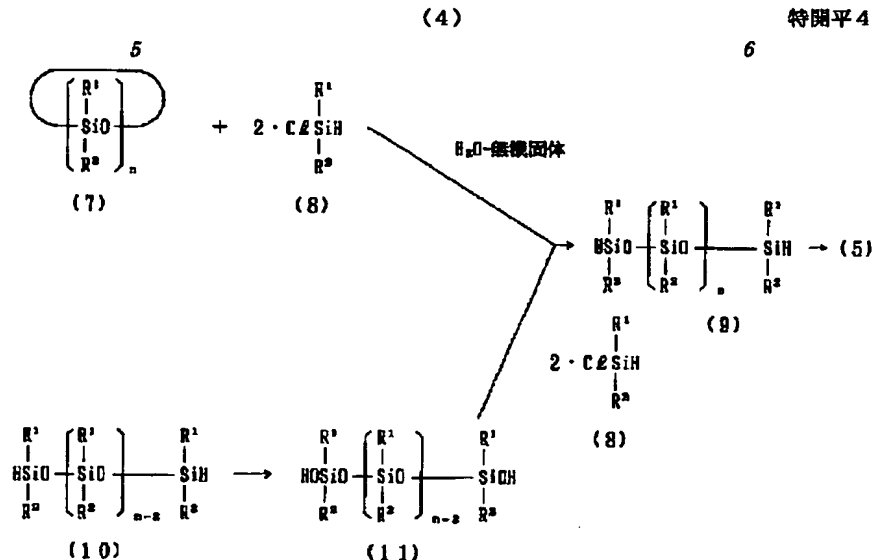
【化6】

シリコーン(1)を製造することができる。

【0023】ここで原料として用いられる α 、 ω -ジヒドロキシオルガノポリシロキサン(5)は、例えば次の反応式に従って製造することができる。

【0024】

【化7】



【0025】(式中、R¹、R²及びnは前記と同じ意味を有する)

すなわち、環状シリコン(7)、クロロシラン(8)及び水を無機固体化合物の存在下に反応させて、α、ω-ジヒドロジェンオルガノポリシロキサン(9)となし、次いでこれをヒドロキシル化すれば、α、ω-ジヒドロキシオルガノポリシロキサン(5)を得ることができる。また、α、ω-ジヒドロジェンオルガノポリシロキサン(10)をヒドロキシル化してα、ω-ジヒドロキシオルガノポリシロキサン(11)となし、これにクロロシラン(8)を反応させれば、シロキサン数が2ユニット延長されたα、ω-ジヒドロジェンオルガノポリシロキサン(9)が得られ、さらにこれをヒドロキシル化することにより、α、ω-ジヒドロキシオルガノポリシロキサン(5)を得ることができる。

【0026】α、ω-ジヒドロキシオルガノポリシロキサン(5)とジハロゲノシラン誘導体(6)との反応は、例えばヒリジンなどの塩基の存在下、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒又はクロロホルム、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素系溶媒中で行われる。この反応は2分子による閉環反応であるため、収率の向上のためには、溶液はできるだけ希薄であることが好ましい。具体的には、できるだけ大量の有機溶媒中に、低濃度のα、ω-ジヒドロキシオルガノポリシロキサン(5)の溶液と、やはり低濃度の塩基とジハロゲノシラン誘導体(6)の溶液とを同速度で、できるだけ長い時間をかけて滴下するのが好ましい。反応溶液の濃度は0.001~10mol/l、好ましくは0.05~1mol/lであり、滴下時間は1~100時間、好ましくは5~20時間である。

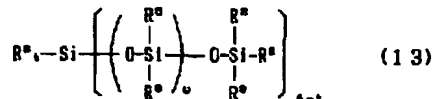
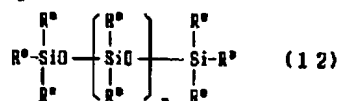
【0027】なお、この反応において、目的とする環状シリコン(1)のシロキサンユニット数に応じて、α、ω-ジヒドロキシオルガノポリシロキサン(5)と

ジアルキルジハロゲノシラン又はα、ω-ジハロゲノオルガノポリシロキサン(6)の組み合わせは複数考えられるが、原料入手の容易さ等から適宜選択すればよい。例えばテトラデカメチルシクロヘプタシロキサンの場合は、α、ω-ジヒドロキシオルガノポリシロキサン(5)として、R¹=R²=メチル基、n=4のもの、ジアルキルジハロゲノシラン(6)としてジメチルシクロロシランを用いるのが好ましい。また、ヘキサデカメチルシクロオクタシロキサンの場合は、α、ω-ジヒドロキシオルガノポリシロキサン(5)として、R¹=R²=メチル基、n=4のもの、α、ω-ジハロゲノオルガノポリシロキサン(6)として、R¹=R²=メチル基、m=1、X=Clのものを用いるのが好ましい。

【0028】また、(B)成分のうち、鎖状シリコンとしては、直鎖状でも分岐鎖状でもよく、例えば次の一般式(12)又は(13)

【0029】

【化8】



【0030】(式中、R¹は同一又は異なって、アルキル基又はハロゲン化アルキル基を示し、sは3~10の整数、tは0又は1、uは0~4の整数を示す)で表される鎖状シリコンを挙げることができる。なお、式(1

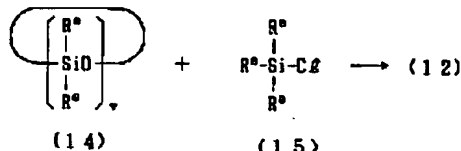
7

2) 及び (13) 中、 R^0 で示されるアルキル基としては、炭素数 1~3 のものが好ましく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基等が挙げられ、ハロゲン化アルキル基としては、例えば 3, 3, 3-トリフルオロプロピル基等が挙げられる。

【0031】直鎖状シリコーン (12) は s が 4 以下のものは高純度 (90%以上) のものが市販されているが、これを超えるものは、例えば次の反応式に従って製造することができる。

【0032】

【化9】



【0033】(式中、 R^0 は前記と同じ意味を有し、 v は 3~8 の整数を示す)

すなわち、一般式 (14) で表される環状シリコーンと、一般式 (15) で表されるトリアルキルクロロシラン及び水を無機固体化合物の存在下で反応せしめれば、 v が 4 を超える高純度の鎖状シリコーン (12) を得ることができる。ここで用いられる環状シリコーン (14) としては、例えばヘキサメチルシクロトリシロキサン、ヘキサエチルシクロトリシロキサン、ヘキサエチルシクロトリシロキサン、トリメチルトリビニルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、オクタエチルシクロテトラシロキサン、テトラメチルテトラビニルシクロテトラシロキサン、テトラ(トリフルオロプロピル)テトラメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン等が挙げられ、トリアルキルクロロシラン (15) としては、例えばトリメチルクロロシラン、トリエチルクロロシラン、ジメチルエチルクロロシラン等が挙げられる。また、無機固体化合物としては、反応溶液に*

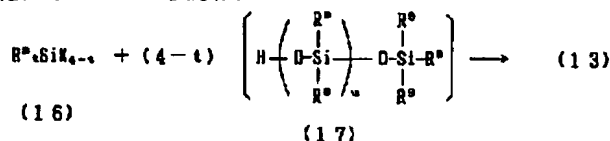
8

*不溶性で、かつ反応溶液に均一に分散するものが好ましく、例えばシリカゲル、二酸化チタン、シリカ・アルミナ等が挙げられ、特にシリカゲルが好ましい。ここで、シリカゲルとは、無定形珪酸重合物をいい、いかなる種類のものであっても用いることができるが、同重量で反応速度が速いという点で、粒度の小さいものが好ましい。反応は、環状シリコーン (14)、無機固体化合物及び水の混合物中に、トリアルキルクロロシラン (15) を添加すればよく、用いられるトリアルキルクロロシラン (15) の量は、環状シリコーン (14) に対して、2~10 倍モル、好ましくは 2~4 倍モル、さらに好ましくは 3 倍モル程度である。固体酸塩基触媒の使用量は環状シリコーン (14) 及びトリアルキルクロロシラン (15) の反応性に応じて選択されるが、環状シリコーン (14) に対して 1~50% の範囲である。また、水の量は化学量論的過剰量使用される。すなわち、環状シリコーン (14) に対して 1~500 倍モル、好ましくは 5~20 倍モルの範囲で選択される。反応溶媒は使用してもしなくてもよいが、環状シリコーンとして常温で固体であるヘキサメチルシクロトリシロキサンを用いる場合には、反応を円滑にすすめるために用いるのが好ましい。反応溶媒としては、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン等の水と混じり合わない炭化水素系溶媒が好ましい。クロロシラン添加後は室温条件下で、環状シリコーンの反応性により異なるが、1~20 時間反応させる。得られた直鎖状シリコーン (12) は常圧下又は減圧下、好ましくは減圧下で蒸留することにより、未反応の環状シリコーン (14) 及びトリアルキルクロロシラン (15) と容易に分離することができる。なお、回収された環状シリコーン (14) 及びトリアルキルクロロシラン (15) は再び反応に使用することができる。

【0034】また、分岐鎖状シリコーン (13) は、例えば次の反応式に従って製造することができる。

【0035】

【化10】



【0036】(式中、 R^0 、 X 、 t 及び u は前記と同じ意味を有する)

すなわち、トリ又はテトラハロゲンシラン(16)にヒドロキシオルガノポリシロキサン(17)を反応させることにより、分岐鎖状シリコーン(13)を得ることができる。この反応は塩基の存在下に行なうのが好ましい。

【0037】(B)成分のこれらの鎖状シリコーンは、さらに30℃における揮発速度が $6.7 \times 10^{-5} \sim 5.5 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{H}$ であることが必要である。なお、揮発速度

はシャーレ ($\phi=48\text{mm}$) に 1 g 程度の鎖状シリコーンを精秤し、表面温度 30℃ のホットプレート上にのせ、経時的に重量減少を調べることによる求めることができる。これらの条件を満たす鎖状シリコーンとしては、例えばテトラデカメチルヘキサシロキサン ($1.6 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{H}$)、ヘキサデカメチルヘプタシロキサン ($2.1 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{H}$) 等が挙げられる。

【0038】(B)成分の環状シリコーン又は鎖状シリコーンは、全組成中に 5~70%、特に 10~40% 配合する

のが好ましい。5%未満では、塗布直後から粉っぽくなる傾向があり、70%を超えると、後残りが残り、皮脂と合一してテカリを助長するので好ましくない。

【0039】本発明の化粧料には、前記必須成分以外に、通常の化粧料に用いられる油剤を併用することができる。かかる油剤としては、例えばオクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン等の前記(B)成分以外の環状シリコン；メチルポリシロキサン、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン等の不揮発性シリコン；スクワラン、パーム油等の動植物性油脂；その他炭化水素、高級脂肪酸エステル、流動パラフィン、イソ流動パラフィンなどが挙げられる。

【0040】さらに、本発明の化粧料には、必要に応じて通常の化粧料に配合される成分、例えばワセリン、ラノリン、セレシン、マイクロクリスタリンワックス、カルナウバロウ、キャンデリラロウ、高級脂肪酸、高級アルコール等の固形・半固形油分；水溶性及び油溶性ポリマー；無機及び有機顔料、シリコン又はフッ素化合物で処理された無機及び有機顔料、有機染料等の色剤；アニオン性活性剤、カチオン性活性剤、非イオン性活性剤、ジメチルポリシロキサン・ポリオキシアルキレン共重合体、ポリエーテル変性シリコン等の界面活性剤；その他水、防腐剤、酸化防止剤、色素、増粘剤、pH調整剤、香料、紫外線吸収剤、保湿剤、血行促進剤、冷感剤、制汗剤、殺菌剤、皮膚賦活剤などを本発明の効果を損なわない範囲で適宜配合することができる。

【0041】本発明の化粧料は、常法により製造することができ、頬紅、アイシャドー、ファンデーション、おしろい、クリーム、化粧水等、多くの化粧料に適用することができる。

【0042】特にファンデーションとする場合にはフッ素化合物で処理された顔料を用いると、皮脂くずれしにくくなるので好ましい。ここでフッ素化合物とは含フッ素界面活性剤、含フッ素ポリマー等をいい、これら化合物による顔料の処理方法、得られる処理顔料の性質等については米国特許3,632,744号、特公昭61-55481号、特公昭61-48803号等に記載されている。また、市販品としては、フルオロアルキルジ(オキシエチル)アミンリン酸塩エステルで処理した各種顔料(「パフライト」、大東化成工業(株))等がある。これらフッ素化合物処理顔料は、ファンデーション中5~95重量%用いるのが好ましい。

【0043】

【発明の効果】本発明の化粧料は、べたつきがなくてさっぱりとした使用感を有し、しかも汗や皮脂による薬効成分や顔料等の化粧成分の消失、経時による顔面のテカリ等の化粧崩れを良好に防止し、初期状態を持続することができるものである。

【0044】

【実施例】次に、実施例を挙げて、本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

参考例1

テトラデカメチルシクロヘプタシロキサン(一般式(1)中、 $R^1 = R^2 =$ メチル基、 $l = 7$)の合成：pH = 7.3 のリン酸緩衝溶液 446.3g、1, 4-ジオキサン 2.2l 及び5%パラジウムカーボン22.3gを攪拌装置を備えた5l三口フラスコに入れた。これに、1, 11-ジヒドロジェンドデカメチルヘキサシロキサン 270gを1時間かけて滴下し、滴下終了後さらに1時間攪拌を続けた。次いで、5%パラジウムカーボンを濾過し、ベンゼン2lを加えた。このとき、溶液は2層に分離したので、下層の水層を分液し、水0.4lを加えてベンゼン層を洗浄した。この操作をさらに2回繰り返した後、得られた1, 11-ジヒドロキシドデカメチルヘキサシロキサンのベンゼン溶液を1.5lまで減圧濃縮した。ベンゼン3lを攪拌装置を備えた10l三口フラスコに入れ、よく攪拌しながらジメチルクロロシラン81.3gとピリジン99gのベンゼン溶液1.5lと1, 11-ジヒドロキシドデカメチルヘキサシロキサンのベンゼン溶液1.5lを同速度で12時間かけて滴下した。滴下終了後さらに2時間攪拌を続け、析出したピリジンの塩酸塩を濾過した。濾液を全体の容積が2lになるまで減圧濃縮し、ベンゼン層を水0.5lで2回、10%NaHCO₃溶液0.5lで2回、最後に水0.5lで2回洗浄した。ベンゼンを減圧留去し、得られた溶液を減圧下蒸留すると、テトラデカメチルシクロヘプタシロキサンを150.5g(収率46.3%)得た。

物性値

沸点：91.5℃ (0.15mmHg)

MS：504 ($M^+ - 15$)

IR：1056cm⁻¹ (Si-O)

²⁹Si-NMR；ppm(δ)(重ベンゼン中、TMS基準)
-22.22

¹H-NMR；ppm(δ)(重ベンゼン中、C₆H₆ $\delta = 7.15$ 基準)
0.2(s)

【0045】参考例2

ヘキサデカメチルシクロオクタシロキサン(一般式(1)中、 $R^1 = R^2 =$ メチル基、 $l = 8$)の合成：pH = 7.3 のリン酸緩衝溶液 430g、1, 4-ジオキサン 2.1g及び5%パラジウムカーボン10.7gを攪拌装置を備えた5l三口フラスコに入れた。これに、1, 11-ジヒドロジェンドデカメチルヘキサシロキサン 251.7gを1時間かけて滴下し、滴下終了後さらに1時間攪拌を続けた。次いで、5%パラジウムカーボンを濾過し、ベンゼン2lを加えた。このとき、溶液は2層に分離したので、下層の水層を分液し、水0.4lを加えてベンゼン層を洗浄した。この操作をさらに2回繰り返した後、

11

得られた1, 11-ジヒドロキシドデカメチルヘキサシロキサンをベンゼン溶液を1.5 lまで減圧濃縮した。ベンゼン3 lを攪拌装置を備えた10 l三口フラスコに入れ、よく攪拌しながら1, 3-ジクロロテトラシロキサン 122.5 gとピリジン95.4 gのベンゼン溶液 1.5 lと1, 11-ジヒドロキシドデカメチルヘキサシロキサンのベンゼン溶液 1.5 lを同速度で12時間かけて滴下した。滴下終了後さらに2時間攪拌を続け、析出したピリジンの塩酸塩を濾過した。濾液を全体の容積が3 lになるまで減圧濃縮し、ベンゼン層を水 0.5 lで2回、10% NaHCO₃ 溶液 0.5 lで2回、最後に水0.5 lで2回洗浄した。ベンゼンを減圧留去し、得られた溶液を減圧下蒸留すると、ヘキサデカメチルシクロオクタシロキサンを 127.3 g (収率35.6%) 得た。

物性値

沸点; 93.0°C (0.13mmHg)

MS; 578 (M⁺ -15)

IR; 1056cm⁻¹ (Si-O)

²⁹Si-NMR; ppm(δ) (重ベンゼン中、TMS基準)

-22.30

¹H-NMR; ppm(δ) (重ベンゼン中、C₆H₆ δ=7.15基準)

0.2(s)

【0046】参考例3

テトラデカメチルヘキサシロキサン (一般式 (12) 中、R^s がすべてメチル基、s=4) の合成: 滴下ロートを備えた 500ml フラスコに、オクタメチルシクロテトラシロキサン100 g、水60.6 g、シリカゲル (キーゼルゲル60 (メルク社製)、250 ~400 メッシュ) 10.1 gを入れ、充分攪拌しながらトリメチルクロロシラン 109.9 gを1時間かけて滴下した。10時間後、攪拌を停止し、キーゼルゲルを濾過し、得られた濾液を減圧蒸留して過剰なトリメチルクロロシランを留去した。得られた溶液を分液ロートに移して水層を分液し、油層を水50mlで2回、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液50ml、さらに水50ml

12

で2回分液した。得られた溶液を減圧蒸留すると、テトラデカメチルヘキサシロキサンを63.5 g (収率78%) 得た。

【0047】参考例4

ヘキサデカメチルヘプタシロキサン (一般式 (12) 中、R^s がすべてメチル基、s=5) の合成: 滴下ロートを備えた 500ml フラスコに、デカメチルシクロペンタシロキサン 150 g、水73.2 g、シリカゲル (キーゼルゲル60 (メルク社製)、250 ~400 メッシュ) 12.2 gを入れ、充分攪拌しながらトリメチルクロロシラン 132 gを1時間かけて滴下した。11時間後、攪拌を停止し、キーゼルゲルを濾過し、得られた濾液を減圧蒸留して過剰なトリメチルクロロシランを留去した。得られた溶液を分液ロートに移して水層を分液し、油層を水50mlで2回、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液50ml、さらに水50mlで2回分液した。得られた溶液を減圧蒸留すると、ヘキサデカメチルヘプタシロキサンを78.8 g (収率67.1%) 得た。

【0048】実施例1 二層型液状ファンデーション (W/O型)

表1に示す組成の二層型液状ファンデーション (W/O型) を製造し、使用感及び化粧持ちについて評価した。結果を表2に示す。

(製法) 油相を室温で溶解した後、顔料を添加してデイスパーで分散させた。これに、水相を攪拌しながら添加して乳化し、二層型液状ファンデーション (W/O型) を得た。

(評価方法) 10人の専門パネラーにより各二層型液状ファンデーションを官能評価し、下記の基準によりさっぱり感、粉っぽさ及び化粧持ちについて判定した。

○; 8人以上が良いと答えた

△; 4~7人が良いと答えた

×; 4人未満が良いと答えた

【0049】

【表1】

| 成 分 (%) | 本発明品 | | 比 較 品 | | | |
|---|------|------|-------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| (1) テトラデカメチルシクロヘプタシロキサン (参考例1) | 15.0 | - | 15.0 | - | - | - |
| (2) テトラデカメチルヘキサシロキサン (参考例3) | - | 15.0 | - | 15.0 | - | - |
| (3) オクタメチルシクロオクタシロキサン | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 25.0 | - |
| (4) ジメチルポリシロキサン (KF-96、信越化学工業、6cs) | - | - | 5.0 | 5.0 | - | 25.0 |
| (5) パーフルオロポリエーテル (FOMBLIN HC-04、モンテフロス社製) | 6.0 | 6.0 | - | - | 5.0 | 6.0 |
| (6) ジメチルポリシロキサン・ポリオキシアルキレン共重合体 (東レダウコーニング・シリコン社製) | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| (7) グリセリン | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 |
| (8) エタノール | 12.0 | 12.0 | 12.0 | 12.0 | 12.0 | 12.0 |
| (9) 精製水 | 微量 | 微量 | 微量 | 微量 | 微量 | 微量 |
| (10) メトキシベンジ酸オクタール | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 |
| (11) フッ素化合物処理原料 (パフライト、大東化成工業株式会社) | | | | | | |
| セリサイト | 8.0 | 8.0 | 8.0 | 8.0 | 8.0 | 8.0 |
| ベンガラ | 0.41 | 0.41 | 0.41 | 0.41 | 0.41 | 0.41 |
| 黄酸化鉄 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| 黒酸化鉄 | 0.09 | 0.09 | 0.09 | 0.09 | 0.09 | 0.09 |
| 酸化チタン | 6.0 | 6.0 | 6.0 | 6.0 | 6.0 | 6.0 |
| (12) 香料 | 微量 | 微量 | 微量 | 微量 | 微量 | 微量 |

【0050】

【表2】

| | 本発明品 | | 比 較 品 | | | |
|-------|------|---|-------|---|---|---|
| | 1 | 2 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| さっぱり感 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × |
| 粘り感 | ○ | ○ | ○ | × | × | ○ |
| 化粧持ち | ○ | ○ | × | ○ | ○ | △ |

40

(組成)

- (1) ヘキサデカメチルシクロオクタシロキサン (参考例2) 20.0 (%)
- (2) ジメチルポリシロキサン (KF-96A、信越化学(株)製、6cs) 5.0
- (3) ジメチルポリシロキサン・ポリオキシアルキレン共重合体 (東レダウコーニング・シリコン社製) 1.0
- (4) パーフルオロポリエーテル (FOMBLIN HC-25、モンテフロス社製) 15.0
- (5) グリセリン 2.0
- (6) 精製水 微量

【0051】表2から明らかなように、本発明の化粧料は、パーフルオロポリエーテルと徐放性シリコンを併用することにより、使用感、化粧持ちともに優れたものであった。

【0052】実施例2 クリーム状ファンデーション：実施例1と同様にして、下記組成のクリーム状ファンデーションを得た。

(9)

特開平4-305510

15

16

(7)顔料 (ポリメチル水素シロキサン被覆)

セリサイト

6.0

酸化チタン

8.0

酸化鉄 (赤、黄、黒)

1.2

(8)ナイロンパウダー (SP-500、東レ (株) 製)

5.0

(9)香料

0.05

【0053】実施例3 パウダーファンデーション *これを粉碎機で処理し、ふるいを通して粒度をそろえた後、数日間放置してから金皿等の容器中に圧縮成型してパウダーファンデーションを得た。

ン：顔料を混合し、粉碎機を通して粉碎した後、高速ブレンダーに移し、これに、結合剤等の他の成分を混合して均一にしたものを加え、さらに混合して均一にした。*10

(組成)

(1)フッ素化合物処理粉体 (パフライト、大東化成工業 (株) 製) (%)

酸化チタン

10.0

セリサイト

30.0

タルク

17.0

マイカ

15.0

ベンガラ

2.0

黄酸化鉄

2.5

黒酸化鉄

0.1

ナイロンパウダー

4.0

(2)ヘキサデカメチルヘプタシロキサン (参考例4)

10.0

(3)ジメチルポリシロキサン

OXF-96A、信越化学 (株) 製、6cs)

2.0

(4)パーフルオロポリエーテル

(FOMBLIN HC-04、モンテフロス社製)

5.0

(5)パーフルオロポリエーテル

(FOMBLIN HC-R、モンテフロス社製)

1.0

(6)防腐剤

1.0

(7)香料

微量

【0054】実施例4 パウダーアイシャドー：雪 30※母チタンを混合する以外は実施例3と同様にして、パウダーアイシャドーを得た。

(組成)

(1)顔料 (ポリメチル水素シロキサン被覆) (%)

雪母チタン

5.0

セリサイト

36.0

マイカ

22.0

酸化鉄 (赤、黄、黒)

2.0

群青

10.0

紺青

5.0

(2)テトラデカメチルシクロヘプタシロキサン (参考例1)

10.0

(3)パーフルオロポリエーテル

(FOMBLIN HC-04、モンテフロス社製)

6.0

(4)ジメチルポリシロキサン

OXF-96A、信越化学 (株) 製、6cs)

1.5

(5)ソルビタントリオレート

1.0

(6)防腐剤

1.0

(7)香料

微量

【0055】実施例5 二層型サンスクリーン乳 リーン乳液を得た。

液：実施例1と同様にして、下記組成の二層型サンスク

(組成)

(10)

特開平4-305510

17

18

| | |
|--|----------|
| (1)ヘキサデカメチルシクロオクタシロキサン (参考例2) | 20.0 (%) |
| (2)オクタメチルシクロテトラシロキサン | 5.0 |
| (3)パーフルオロポリエーテル (FOMBLIN BC-04、モンテフロス社製) | 10.0 |
| (4)ジメチルポリシロキサン・ポリオキシアルキレン共重合体 (東レダウコーニング・シリコーン社製) | 1.0 |
| (5)グリセリン | 2.0 |
| (6)エタノール | 5.0 |
| (7)精製水 | 残量 |
| (8)酸化亜鉛 (ポリメチル水素シロキサン被覆) | 7.5 |
| (9)メトキシ桂皮酸オクチル | 2.0 |
| (10)香料 | 微量 |

【0056】実施例6 抗フケローション：シリ *した。これを室温まで攪拌冷却した後、シリコーン油及
コーン油以外の油相を75℃に加熱し、これにあらかじめ び香料を同様に添加し、抗フケローションを得た。
75℃に加熱しておいた水相を攪拌しながら添加して乳化*

(組成)

| | |
|--|----------|
| (1)ヘキサデカメチルヘプタシロキサン (参考例4) | 10.0 (%) |
| (2)パーフルオロポリエーテル (FOMBLIN BC-04、モンテフロス社製) | 10.0 |
| (3)セチルイソオクタネート | 2.0 |
| (4)流動パラフィン | 2.0 |
| (5)ソルビタンジイソステアレート | 3.0 |
| (6)ジメチルポリシロキサン・ポリオキシアルキレン共重合体 (東レダウコーニング・シリコーン社製) | 3.0 |
| (7)酸化防止剤 | 1.0 |
| (8)香料 | 微量 |
| (9)精製水 | 残量 |
| (10)デキストラン硫酸ナトリウム | 1.0 |
| (11)コンドロイチン硫酸ナトリウム | 2.0 |
| (12)ヒアルロン酸ナトリウム | 0.1 |
| (13)抗フケ剤 (ジンクピリチオン) | 0.2 |
| (14)グリセリン | 3.0 |

【0057】実施例2～6で得られた化粧料は、いず れも使用感触が良好で、持続性に優れたものであった。